

УДК 664.34

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2019.5-2/17>**Ковальова С.О.**

Національний університет харчових технологій

Чебаненко Х.В.

Національний університет харчових технологій

Гуцало І.В.

Національний університет харчових технологій

Коробка Ю.В.

Національний університет харчових технологій

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У СОНЯШНИКОВІЙ ОЛІЇ ПІД ЧАС ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

У статті розглянуто результати лабораторних досліджень хімічних перетворень тригліцеридів соняшникової олії під час тривалого нагрівання до температури, що перевищує точку димлення олії. Проблема неконтрольованого тимчасового або локального підвищення температури теплового середовища постає перед виробниками вуличної їжі та побутовими споживачами, які використовують соняшникову олію для смаження продуктів у фритюрі. Ця проблема зумовлена відсутністю в більшості споживачів олії відповідного обладнання для контролю температури у процесі смаження. Особливістю рослинних жирів є високий вміст у них ненасичених жирних кислот і внаслідок цього здатність до окиснення і полімеризації під час контакту з повітрям. Швидкість цих процесів значно зростає з підвищенням температури, особливо під час наближення до точки димлення. Аналіз результатів дослідження базується на кількісному і якісному порівнянні даних ЯМР ^1H спектроскопії зразків олії до нагрівання і зразків олії, що були витримані за температури $240\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 годин. Спектри ЯМР ^1H містять унікальну інформацію про наявність і співвідношення у молекулах тригліцеридів соняшникової олії залишків мононенасичених і діненасичених кислот, серед яких, відповідно, домінують олеїнова і лінолева кислоти. ЯМР ^1H спектроскопія є ефективним і експресним методом контролю якості олії, що базується на оцінюванні структури молекул тригліцеридів. Математично оброблені спектральні дані доводять, що найбільших змін під час термічної обробки зазнають естери лінолевої кислоти. Меншою мірою відбуваються деструктивні перетворення залишків олеїнової кислоти, про що свідчить повільніше зменшення інтегральних інтенсивностей відповідних сигналів у спектрах. У процесах, що передбачають нагрівання олії, доцільним є використання купажів олії соняшника простого і гібридних високоолеїнових сортів.

Ключові слова: соняшникова олія, високотемпературна обробка, смаження рослинної олії, спектроскопія ЯМР ^1H , термостабільність рослинних олій, олеїнова кислота, лінолева кислота, тригліцериди рослинних олій.

Постановка проблеми. Одним із найбільш поширених способів приготування їжі на підприємствах громадського харчування, у мережах фастфудів і вуличної їжі, а також у побуті є смаження у фритюрі. Жир, що використовується для смаження, відіграє роль теплоносія, від якого під час смаження тепло швидко і ефективно передається оброблюваному продукту. В результаті такої обробки поверхня продукту зазвичай набуває рівномірного золотисто-коричневого кольору [1, с. 10–14]. Проте олія не тільки виконує функцію теплового середовища, але й стає частиною

готового продукту, заповнюючи порожнечі, утворені внаслідок зневоднення поверхні смаженого продукту. Для більшості продуктів показник поглинання жиру становить від 10 до 45%. Наприклад, картопляні чипси містять 30–45% жиру [2, с. 1227–1232].

Особливістю рослинних жирів є високий вміст у них ненасичених жирних кислот і внаслідок цього здатність до окиснення і полімеризації під час контакту з повітрям [3, с. 7–10]. Швидкість цих процесів значно зростає з підвищенням температури. Полімеризація є причиною зменшення

здатності олії передавати тепло, збільшення її в'язкості і, як наслідок, більшого поглинання жиру смаженими продуктами [4, с. 20–24]. Окиснення є причиною потемніння жирів і виникнення неприємного запаху. Цей процес прискорюється під час контакту з металевою поверхнею обладнання або кухонного посуду [5, с. 10–14]. Найбільшу каталітичну активність виявляють мідь та її сплави. Дещо менша активність пришивидувати окиснення жирів притаманна залізу, марганцю, хрому і нікелю [6, с. 40–48]. Отже, олію для смаження слід розглядати як відносно хімічно нестійку рідину, що піддається впливу високої температури.

Понад 90% сучасних споживачів віддають перевагу соняшниковій олії, використовуючи її, зокрема, для смаження продуктів. Потреби внутрішнього споживача на 90% забезпечують компанії «Кернелс» торговими марками «Чумак Золота», «Стожар», «Щедрий Дар» і компанія «Бунгес» торговими марками «Олейна» і «Розумниця».

Україна є наймасштабнішим виробником і експортером соняшникової олії та посідає перше місце у світовому рейтингу, забезпечуючи від 20 до 24% світового виробництва соняшнику. Унікальні природно-кліматичні умови України дають змогу вирощувати соняшник практично на всій її території. У жирнокислотному складі олії соняшника вітчизняного виробництва домінує диненасичена лінолева кислота (за винятком спеціально виведених високоолеїнових сортів, ще й дотепер не поширені на території України), що зумовлено природно-географічними умовами і генетичними факторами. Лінолева кислота порівняно з мононенасиченими кислотами виявляє більшу схильність до окиснення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідження процесів окиснення олій розпочалися ще в кінці XIX століття і актуальні донині [7, с. 112–116]. Тепер відомо, що швидкість процесів окиснення жирів залежить від різних чинників, серед яких присутність вологи і ферментів, температура, контакт із металами змінної валентності, властивості проміжних продуктів, що утворюються в процесі окиснення [8, с. 2–11]. Останнім часом особлива увага приділяється дослідженням хімічних перетворень у рослинних оліях під час високотемпературної обробки [9, с. 2–5]. Тривають дослідження зі встановлення гранично допустимих величин вмісту різноманітних продуктів окиснення рослинних олій, що використовуються в харчовій промисловості [10, с. 24].

Постановка завдання. Спільною проблемою на харчових виробництвах усіх типів є безперервне смаження з періодичним додаванням свіжої олії для компенсації кількості рідини, поглинутої смаженими продуктами. Крім того, приготування продуктів у фритюрі в мережі вуличної їжі та в побуті зазвичай відбувається без відповідного обладнання для контролю температури теплового середовища. Це призводить до тимчасового неконтрольованого підвищення температури олії вище її точки димлення, тобто температури, за якої в олії значно пришвидшуються незворотні хімічні перетворення. Утворені при цьому речовини погіршують смакові якості готового продукту і негативно впливають на здоров'я людини. Точка димлення рафінованої соняшникової олії, популярної серед населення України, нижча від температури, до якої можуть нагріватися пательні на електричних і газових плитах.

Мета статті полягала у вивченні впливу тривалої термічної обробки за температури, близької до точки димлення, на хімічну стійкість рафінованої соняшникової олії «Чумак» – одного з найбільш популярних українських брендів.

Виклад основного матеріалу дослідження. Перед початком експерименту було визначено фізико-хімічні показники і жирнокислотний склад досліджуваного зразка рафінованої олії «Чумак», встановлений методом ГРХ (табл. 1).

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники і жирнокислотний склад рафінованої соняшникової олії

Фізико-хімічні показники рафінованої соняшникової олії	
Кислотне число, мг КОН/г	0,3
Йодне число, мг I ₂ /г	9
Точка димлення	236
Жирнокислотний склад рафінованої соняшникової олії (%) згідно з даними газорідинної хроматографії:	
C14:0 Міристинова кислота	2,5
C16:0 Пальмітинова кислота	6
C16:1 Пальмітолеїнова кислота	0,2
C18:0 Стеаринова кислота	2,2
C18:1 Олеїнова кислота	28,3
C18:2 Лінолева кислота	59,7
C18:3 Ліноленова кислота	0,2
C20:0 Арахідонова кислота	0,3
C20:1 Гадоленова кислота	0,1
C22:0 Бегенова кислота	0,5

Термообробку рафінованої соняшникової олії проводили у сталевій ємності для приготування харчових продуктів за температури 240°C

в умовах безперервного перемішування. Моніторинг змін хімічного складу олії проводили із застосуванням методу ЯМР ^1H через 30, 60, 90, 120 хвилин від початку експерименту. Досліджувану соняшникову олію піддавали нагріванню протягом 2 годин за постійного контакту з повітрям. Зразок суміші для аналізу в кількості 1 краплі розчиняли у 0,4 мл дейтерованого хлороформу (CDCl_3). Реєстрацію спектрів ЯМР ^1H проводили на спектрометрі «Varian» VXR-300. Одержані в електронному вигляді спектри обробляли у програмі ADVASP Analyzer.

Аналіз та інтерпретація одержаних спектрів. У спектрі ЯМР ^1H вихідного зразка рафінова-

ної соняшникової олії спостерігаються сигнали, характерні для протонів гліцеринового фрагмента, а також протонів у скелетах олеїнової і лінолевої кислот (табл. 2), що узгоджується з літературними даними щодо жирнокислотного складу олії соняшника [11].

Інтегрування сигналів спектрів проводили щодо сигналів CH_2 груп гліцеринового фрагмента за 4.15 і 4.30 м. д., зважаючи, що площа кожного з цих сигналів відповідає двом атомам гідрогену.

Порівняльний аналіз інтегральних інтенсивностей сигналів атомів гідрогену в одержаних спектрах доводить, що найбільших змін під час термічної обробки зазнають естери лінолевої

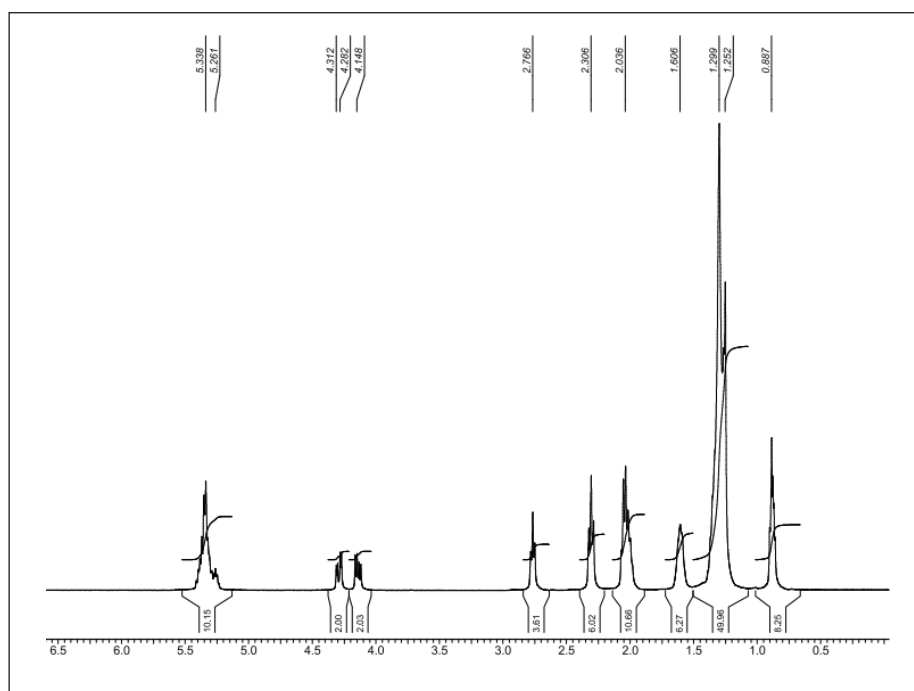


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H зразка соняшникової олії до початку експерименту

Таблиця 2

Хімічні зсуви протонів тригліцеридів соняшникової олії у ЯМР ^1H спектрах

Номер	Атомне угруповання	Хімічний зсув протонів гліцератів (м. д.)	
		Олеїнової кислоти	Лінолевої кислоти
1	$-\text{CH}_3$	0.82 – 0.96 (дд.)	0.81 – 0.94 (дд.)
2	$-\text{CH}_2-$	1.16 – 1.43 (м.)	1.16 – 1.43 (м.)
3	$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2$	1.51 – 1.70 (м.)	1.51 – 1.70 (м.)
4	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$	1.91 – 2.11 (м.)	1.85 – 2.15 (м.)
5	$-\text{CH}_2-\text{CO}_2-$	2.21 – 3.38 (м.)	2.25 – 2.39 (м.)
6	$-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$	-	2.69 – 2.88 (т.)
7	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}$	4.08 – 4.21 (дд.)	4.08 – 4.21 (дд.)
8	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}$	4.22 – 4.36 (дд.)	4.22 – 4.36 (дд.)
9	$-\text{CH}(\text{C}-\text{O}-\text{CO}-\text{C})_2$ + $\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\text{C}$	5.13 – 5.43 (м.)	5.13 – 5.43 (м.)

Мультиплетність сигналів: с., синглет; д., дублет; дд., дублет дублетів, т., триплет; м., мультиплет

кислоти, про що свідчить зменшення площі сигналів CH_2 груп біс-алільного фрагмента карбонового скелета (при 2.77 м. д.), характерних для лінолевої кислоти від початку експерименту до 120 хвилин нагрівання (табл. 3).

Меншою мірою відбуваються перетворення за участю атомів водню вінільних і алільних угруповань, про що свідчить повільніше зменшення інтегральних інтенсивностей відповідних сигналів за 5.33 м. д. і 2.31 м. д. Під час нагрівання олія темніє і загусає, приблизно за годину над її поверхнею з'являється димлення. У спектрах зразків соняшникової олії після 90 хвилин нагрівання з'являється багато нових сигналів малої інтенсивності, що відповідають новоутвореним сполукам унаслідок руйнування нативної структури тригліцеридів.

Висновки. Під час термічної обробки за температури 240°C тригліцериди соняшникової олії зазнають руйнації. Швидкість перебігу незворотних процесів і ступінь деструкції тригліцеридів за термічної обробки з часом збільшуються, що зумовлено накопиченням проміжних продуктів, які ініціюють подальші процеси руйнування молекул олії. Найбільш чутливим фрагментом у складі тригліцеридів є біс-алільне угруповання $-\text{CH}_2-$ поліненасичених залишків жирних кислот, представлених у соняшниковій олії естерами лінолевої кислоти. У разі тривалого нагрівання відбувається полімеризація – і олія загусає.

З метою зменшення кількості продуктів деструкції тригліцеридів у процесі термічної обробки рослинної олії слід скоротити час її нагрівання до мінімально можливого; посуд для термічної обробки щоразу

Таблиця 3

Зміни інтегральних інтенсивностей сигналів у спектрах ЯМР ^1H зразка соняшникової олії під час нагрівання

Тривалість експерименту	Інтенсивності сигналів протонів у відсотках від початкової величини, %		
	Біс-алільної $-\text{CH}_2-$ групи лінолевої кислоти за 2.77 м.д.	За подвійного зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}-$ за 5.33 м. д.	Алільних CH_2 груп зв'язку $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ за 2.31 м. д.
0 хв	100	100	100
30 хв	92	92	95
60 хв	70	80	90
90 хв	45	52	77
120 хв	36	42	76

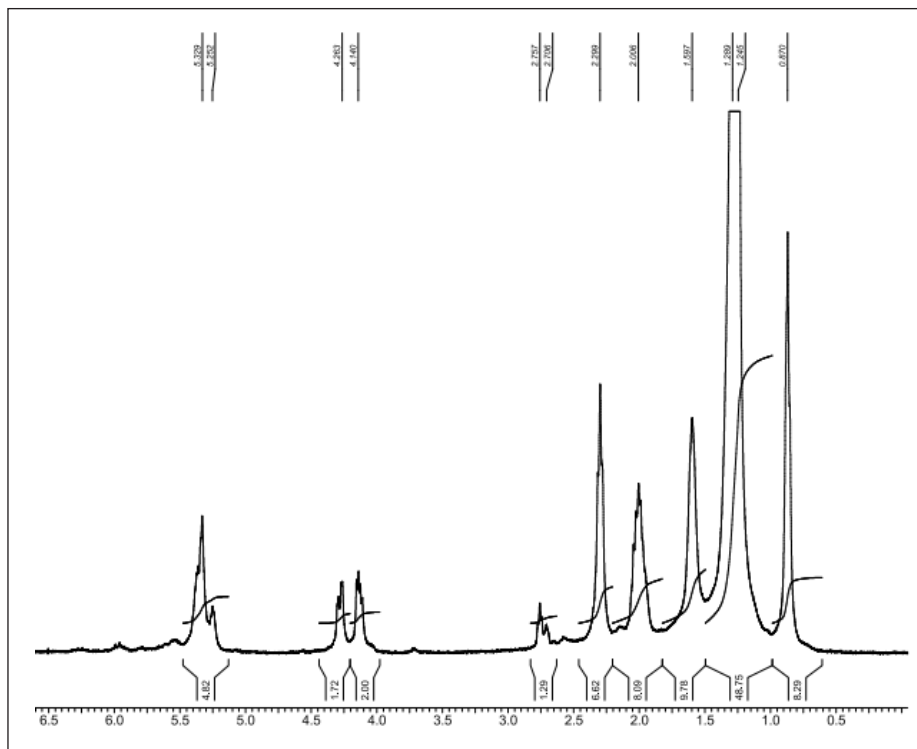


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H зразка соняшникової олії через 120 хвилин нагрівання за 240°C

ретьельно очищати від залишків жиру для запобігання накопичення продуктів полімеризації і речовин, що прискорюють руйнування тригліцеридів.

Окрім дотримання безпечних режимів смаження в олії, додатковим заходом, спрямованим на підвищення якості смажених продуктів, є використання купажів олії соняшника звичайного і високоолеїнових сортів із метою досягнення оптимального вмісту мононенасичених кислот (C18:1) [12, с. 41–42].

Високоолеїнові сорти соняшника із вмістом олеїнової кислоти до 75%, наприклад сорти «Антоніо», «Олімпія», «Смак», пропонуються для вирощування Інститутом олійних культур (м. Запоріжжя), проте не поширені на території України. Завдяки високому вмісту мононенасичених кислот олія високоолеїнових сортів є перспективною для використання в харчовій промисловості як в індивідуальному вигляді, так і у складі купажів.

Список літератури:

1. Григорьева В.Н., Лисицын А.Н., Алымова Т.Б., Журавлёва Л.Н., Лрохорова Л.Т., Довгалюк И.В. Прогнозирование стабильности фритюрных масел. *Вестник Всероссийского научно-исследовательского института жиров*. 2007. № 1. С. 10–14.
2. Shahid F., Shukla V.K.S. Nontriacylglycerol constituents of fats, oils. *INFOR*. 1996. № 7. P. 1227–1232.
3. Лисицын А.Н., Григорьева В.Н., Алымова Т.Б., Журавлёва Л.Н. Изменение растительных масел под воздействием высоких температур. *Вестник Всероссийского научно-исследовательского института жиров*. 2007. № 1. С. 7–10.
4. Кушнир М.Л. Исследование термической стабильности рафинированного подсолнечного масла. *Вопросы химии и технологии*. 2013. № 2. С. 20–24.
5. Ламоткин С.А., Ильина Г.Н. Исследование устойчивости растительных масел к окислению при разработке функциональных масложировых продуктов. *Труды БГТУ*. 2017. Серия 2. № 1. С. 10–14.
6. Dichtyar A., Fedak N., Pyvovarov Y., Stepankova G., Yarantseva Y. Research of the Effects of Technological Factors on the quality indices of high oleic sunflower oil. *Technology audit and production reserves*. 2017. № 5/3 (37). P. 40–48.
7. Kostik V., Memeti Sh., Bauer B. Fatty acid composition of edible oils and fats. *Journal of Hygienic Engineering and Design*. 2013. Vol. 4. P. 112–116.
8. De Alzaa F., Guillaume C., Ravetti L. Evaluation of Chemical and Physical Changes in Different Commercial Oils during Heating. *Acta Scientific Nutritional Health*. 2018. Vol. 2. Issue 6. P. 2–11.
9. Лисицын А.Н., Григорьева В.Н., Алымова Т.Б., Журавлёва Л.Н. Окислительная деструкция растительных масел под воздействием высоких температур. *Масложировая промышленность*. 2007. № 4. С. 2–5.
10. Журавлева Л.Н. Изучение окисления растительных масел при высокотемпературном нагреве во фритюре и разработка способов повышения их стабильности : автореф. дисс. ... канд. техн. наук. 2009. С. 24.
11. Carmen Salinero, Xesús Feás, J. Pedro Mansilla, Julio A. Seijas, M. Pilar Vázquez-Tato, Pilar Vela, María J. Sainz. ^1H -Nuclear Magnetic Resonance Analysis of the Triacylglyceride Composition of Cold-Pressed Oil from *Camellia japonica*. *Molecules*. 2012. № 17. P. 6716–6727. DOI: 10.3390/molecules17066716.
12. Dunford N.T. Health benefits and processing of lipid-based nutritionals. *Food Technol*. 2001. № 55. P. 41–42.

Kovaleva S.O., Chebanenko Kh.V., Gutsalo I.V., Korobka Yu.V. STUDY OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN SUNFLOWER OIL DURING HEAT TREATMENT

The laboratory study results of chemical transformations of triglycerides of refined deodorized sunflower oil under prolonged heating to the temperature exceeding the smoke point of oil are considered in the article. The problem of uncontrolled temporary or local increase in the temperature of the thermal environment is faced by street food producers and household consumers that use sunflower oil to fry products in the fryer. This problem is caused by the lack of most consumers' adequate equipment for temperature control during frying. One of the features of edible oils is the high content of unsaturated fatty acids and, as a consequence, the ability to be oxidized and polymerized upon contact with air. The rate of these processes increases significantly with temperature rise, especially if it is close to the smoke point. The analysis of the results of the study is based on a quantitative and qualitative comparison of ^1H NMR spectra of the oil samples before heating and the oil samples, which were heated at 240 °C for 2 hours. ^1H NMR spectra contain unique information on the presence and molar ratio of residues of mono- and di-unsaturated acids in the triglyceride molecules of sunflower oil with prevailing of oleic and linoleic acids, respectively. ^1H NMR spectroscopy is one of the effective and express methods to control oil quality based on estimation of structural integrity of oil triglycerides. Mathematically processed spectral data prove that linoleates are undergone the biggest chemical changes during the heat treatment of sunflower oil. The destructive transformations of oleates occur to a lesser extent that is evidenced by slower decreasing of integral intensities of the corresponding signals in the spectra. In the processes involving high temperature treatment of edible oil, it is advisable to use oil blends composed of sunflower oil of ordinary and high-oleic varieties.

Key words: sunflower oil, high-temperature processing, frying of vegetable oil, ^1H NMR spectroscopy, thermal stability of vegetable oils, oleic acid, linoleic acid, triglycerides of vegetable oils.